

Структурные особенности кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными и щелочноземельными элементами

А.В. Кадетова¹, М.Н. Палатников¹, О.В. Сидорова²

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209 Апатиты, Россия
e-mail: ttyc9@mail.ru*

²*Петрозаводский государственный университет, 185910 Петрозаводск, Россия*

Высокосовершенные кристаллы ниобата лития широко применяются в современных приборах, реализующих оптоэлектронные и телекоммуникационные технологии. Кристаллы используются в интегральной оптике, как нелинейно-оптическая среда для генерации второй гармоники, параметрической генерации и преобразования излучения. Также акустоэлектронные кристаллы применяются в полосовых фильтрах и линиях задержки на поверхностных акустических волнах и т.д. [1, 2].

Область применения кристаллов постоянно расширяется благодаря модификации уже имеющихся физико-химических свойств с целью получения материалов с более совершенными характеристиками, а в ряде случаев и обладающих качественно новыми свойствами.

Наиболее эффективным способом воздействия на физико-химические свойства кристаллов ниобата лития является легирование, однако для получения оптимальных свойств необходим подбор, как концентрации примесей, так и их типа, и способа ввода в кристалл. Кроме того, существует пороговая концентрация примеси, выше которой происходят сильные изменения оптических свойств.

Физико-химические свойства присущие кристаллу обусловлены его структурным состоянием, для того чтобы их контролировать, необходимо знать тип и характер расположения собственных и примесных дефектов в структуре кристалла и степень упорядочения его катионной подрешетки. В связи с вышесказанным, целью данной работы является характеристика структурного состояния кристаллов ниобата лития, легированных различными примесями.

Легирование кристаллов ниобата лития редкоземельными элементами улучшает его эмиссионные свойства, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и самоудвоению частоты. Монокристаллы ниобата лития, легированные щелочноземельными элементами (Zn, Mg) перспективны в качестве оптических материалов с низкими значениями напряженности коэрцитивного поля и эффекта фоторефракции [3].

Исследуемые в данной работе кристаллы выращивались методом Чохральского, легирующая примесь добавлялась в форме оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Образцы для исследований были предоставлены Лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Прецизионные дифракционные картины регистрировались в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, кристалл-монокроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Для расчетов методом полнопрофильного анализа области Брэгговских отражений на рентгенограмме регистрировались с мелким шагом по углам рассеяния – 0.02° .

Методом Ритвельда по известным из литературы моделям расположения собственных и примесных дефектов уточнялись структурные характеристики исследуемых кристаллов – координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций, тепловые параметры. Результаты уточнения приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Уточнённые значения координат атомов (x/a , y/b , z/c) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах, легированных редкоземельными (Sm, Tb, Er) и щелочноземельными (Zn) элементами.

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1 $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$: $C_e = 2.48$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 11.30$, $R_p(\%) = 7.86$)					Образец 2 $\text{LiNbO}_3\text{:Tb}$: $C_e = 2.7$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 7.46$, $R_p(\%) = 6.74$)				
Nb	0.931	0	0	0	Nb	0.946	0	0	0
O	1.00	0.0481	0.3371	0.0653	O	1.00	0.061	0.348	0.065
Li	0.97	0	0	0.2737	Li	0.97	0	0	0.2805
Er _{Li}	0.01	0	0	0.2680	Nb _{окт}	0.022	0	0	0.125
Er _{окт}	0.017	0	0	0.1392	Tb _{Li}	0.029	0	0	0.265
Образец 3 $\text{LiNbO}_3\text{:Sm}$: $C_e = 2.5$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 6.13$, $R_p(\%) = 4.53$)					Образец 4 $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$: $C_e = 3.43$ мол. % ($R_{wp}(\%) = 17$, $R_p(\%) = 12.07$)				
Nb	0.965	0	0	0	Nb	0.975	0	0	0
O	1	0.0630(9)	0.3387(8)	0.0645(0)	O	1.00	0.0650	0.3310	0.0689
Li	0.96	0	0	0.282(3)	Li	0.95	0	0	0.2790
Nb _{Li}	0.014	0	0	0.2801(7)	Nb _{Li}	0.005	0	0	0.2800
Nb _{окт}	0.016	0	0	0.116(4)	Zn _{Li}	0.045	0	0	0.2800
Sm _{Li}	0.026	0	0	0.2792(4)					

Анализируя полученные данные (Табл. 1), можно констатировать, что во всех образцах легирующие примеси занимают вакантные позиции лития в решётке. Также следует отметить, что в легированных эрбием и тербием кристаллах ниобата лития не наблюдается антиструктурный дефект – атомы ниобия в вакантных позициях лития, вакантные позиции лития занимают только атомы редкоземельного элемента. Кристаллы, легированные самарием, содержат больше дефектов по ниобию, чем кристаллы, легированные эрбием и тербием.

При легировании редкоземельными элементами часть вакантных октаэдров структуры ниобата лития занимают либо атомы ниобия, либо примесь. Вхождение атомов ниобия или примесных атомов в вакантный октаэдр приводит к изменению порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси и, как следствие, к дополнительному увеличению дефектности структуры.

В целом кристаллы, легированные редкоземельными элементами, имеют более неупорядоченную структуру и содержат большее количество собственных и примесных дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90038.

1. A. Fakhri Makram et al., *Optical Materials* **109**, 110363 (2020).
2. Ryo Takigawa et al., *Scripta Materialia* **174**, 58 (2020).
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова, И.В. Бирюкова, *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития* (Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН), 241 (2017).